

## VERSUCHE ÜBER DIE ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE UNTER BENUTZUNG VON EISENBLECHEN, DIE MIT QUECKSILBER BERIESELT WERDEN.

Von *Wilhelm Kettebeil* und *C. F. Carrier jun.*

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.)

### Teil I.

Von *Wilhelm Kettebeil.*

**K**ürzlich ist Herrn Dr. Gurwitsch in Kiew ein Patent<sup>1)</sup> erteilt worden für ein Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzlösung unter Anwendung von Quecksilberkathoden, das nach verschiedenen Seiten von theoretischem und praktischem Interesse ist.

Der Patentanspruch ist erhoben worden für ein Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Anwendung von Quecksilber als Kathode, das über eine senkrecht oder schräg gestellte *Fe*-Platte rieselt, dadurch gekennzeichnet, dass man hierbei eine Platte anwendet, die auf der von dem in Strahlen zugeführten *Hg* berieselten Seite mit eng nebeneinander liegenden Riefen geringen Querschnitts versehen ist. In der Beschreibung wird gesagt:

Die Adhäsion zwischen *Fe* und Alkali amalgam ist so gross, dass ein verdünnter Strahl von Amalgam, der aus einer Oeffnung von etwa  $\frac{1}{3}$  mm Durchmesser gegen ein in Wasser vertikal oder schräg gestelltes *Fe*-Blech fliesst, sich auf diesem zu einem Streifen von 12 bis 15 mm ausbreitet. Bei starkem Wachsen der Oberflächenspannung, wie es durch das Schliessen des Stromes geschieht, wird aber der Streifen mehr oder weniger zusammengezogen. Diese Zusammenziehung verhindert man dadurch, dass man die *Fe*-Bleche mit eng aneinander liegenden Riefen von geringem Querschnitt versieht. Die Kapillaritätswirkung dieser Riefen hält der Oberflächenspannung stand. Die Riefen sind etwa 1 mm breit und stehen ebenso weit voneinander ab. Auf dem geriefen Blech verbreitet sich ein dünner Strahl, der aus einer Oeffnung von etwa  $\frac{1}{3}$  mm Durchmesser fliesst, zu einem Streifen von 25 bis 30 mm Breite. Dadurch wird es möglich, *Fe*-Bleche mit sehr dünnen Schichten zu überziehen und als Kathode zu verwenden. Die zur Berieselung der Bleche dienenden dünnen *Hg*-Strahlen lässt man daher in einem Abstände von 20 bis 30 mm voneinander auf die Bleche fließen. Sie breiten sich, indem sie das abgeschiedene Alkalimetall auflösen, über die ganze Oberfläche der Bleche aus.

Es ist klar, dass es sich hier um eine grosse Ersparnis an dem teureren *Hg* handelt, wenn es gelingt, das Amalgam im Zersetzungsapparat ebenso schnell von Alkali zu befreien, als es beladen worden ist. Ferner könnte das Verfahren von Interesse sein mit Rücksicht auf die anderen *Hg*-Verfahren. Denn man hat hier — allerdings nur, falls sich quantitative Ausbeuten erzielen lassen — eine Möglichkeit, durch Bildung immer dünnerer Schichten bis zur Abnahme der Ausbeute festzustellen, wie tief eigentlich das Alkali in das Metall eindringt, bezw. wie hoch die Alkalikonzentration im Amalgam ohne Schaden steigen kann, eine Frage, die für das ganze Quecksilberverfahren von Bedeutung ist, aber — wenigstens in wissenschaftlichen Zeitschriften — bisher noch nicht beantwortet ist. Andererseits scheint das Verfahren grosse Uebelstände in sich zu bergen. Denn es ist bekannt, wie schlecht sich, selbst mit Alkali-amalgam, Eisen vollständig veramalgamieren lässt und wie schnell und weitgehend amalgamiertes Eisen an der Luft oder im Wasser verrostet, wobei das Quecksilber in Kugeln an einigen Stellen sich festsetzt und dann grosse Eisen- oder Rostflächen daneben zu Tage treten. Es ist ferner bekannt, wie stark die Gegenwart von metallischem Eisen an der Kathode die Ausbeute bei dem *Hg*-Verfahren herabdrückt. Taucht man doch in den Zersetzungsapparaten *Fe*-Stäbe in das Amalgam, um die Zersetzung zu beschleunigen. Es fragt sich nun, ob bei dem neuen Verfahren eine vollständige, dauernde Amalgamierung des Eisens zu erzielen ist.

Ferner sind noch folgende Punkte in Erwägung zu ziehen: F. Glaser<sup>1)</sup> hatte in seiner Arbeit „Ueber elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilberverfahren“ im Le Blancschen Institut die Verhältnisse dieses Verfahrens im kleinen durchstudiert. Unter anderem hatte er hierbei gefunden, dass die Ausbeute sehr von Erschütterungen der Quecksilberoberfläche abhängt, ebenso, dass der Elektrolyt möglichst wenig durcheinander gerührt werden darf, weil

1) D. R.-P. Nr. 145749 vom 9. September 1902.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 552.

sonst der Angriff des chlorhaltigen Wassers auf das Amalgam zu stark wird. Gleitet nun das Quecksilber als fest zusammenhängende Schicht ruhig die Kathode entlang oder wälzt es sich auf ihr herunter, wodurch fortwährend neue Quecksilber-, bezw. Amalgamschichten mit dem Elektrolyten in Berührung kommen? Ebenso ist von grösster Wichtigkeit, ob das Hg beim Herabrieseln den Elektrolyten mitreisst, und ob dadurch auf die Dauer im Elektrolyten eine kreisende Bewegung entsteht, die fortwährend frische, mit Chlor gesättigte Anodenlauge an die Kathode treibt.

Wie man sieht, hängt das Verfahren von sehr verschiedenen Umständen ab und bietet einige interessante Probleme allgemeiner Natur. Ich unternahm es daher auf Anregung von Herrn Professor Le Blanc, das Verfahren im kleinen durchzustudieren.

#### Apparatur.

Da es ziemlich umständlich gewesen wäre, für diese Versuche im kleinen ein nach den Angaben der Patentschrift gewelltes Eisenblech herzustellen, so verschaffte ich mir auf folgende Weise eine Elektrode: Eine Anzahl von Stricknadeln wurde nebeneinander gereiht. Oben, wo sie nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommen sollten, wurden sie aneinander gelötet, und auf die Lötstellen ein dicker Cu-Draht als zweiseitige Stromzuführung querüber aufgelötet. Unten wurden die Nadeln durch ein dünnes Eisenblech zusammengehalten. Das Ganze wurde dann als Elektrode schräg in den Trog gestellt, ungefähr im Winkel von  $60^\circ$  zur Horizontalen. Bei den ersten Versuchen zeigte sich, dass das Hg sich nicht so verbreitete, wie es die Patentschrift angibt, sondern dass es von den Stellen aus, wo in der noch zu beschreibenden Weise die Elektrode berieselt wurde, die Furchen zwischen den Nadeln entlang schoss, ohne die Nachbarnadeln mit zu berieseln. Es mag dies vielleicht seinen Grund darin gehabt haben, dass meine Strahlen viel dicker waren, als sie nach der Patentschrift hätten sein sollen, nämlich 1 oder 2 statt  $\frac{1}{3}$  mm. Dem Uebelstand konnte ziemlich gut dadurch abgeholfen werden, dass kurz unterhalb der Stelle, wo die Berieselungsstrahlen auf die Elektrode auftrafen, ein Eisenblech horizontal um die Elektrode gelegt wurde, so dass die Bandfläche auf der Elektrode lag. Die einzelnen Hg-Strahlen wurden dadurch in ihrem Lauf gehemmt und konnten sich besser auf den Nadeln verteilen. Um die Rückseite vor dem Strom zu schützen, wurde die Elektrode mit Zement auf Glas festgekittet und durch zwei Eisenbänder auf das Glas gedrückt. Ein Band befand sich ausserhalb des Elektrolyten, das andere ganz unten am Fuss, wo es stets in dem Chloroform stand, das zum Schutz des ablaufenden

Amalgams vor der Einwirkung des Elektrolyten vorhanden war. Das zweite Band war anfangs so hoch angebracht gewesen, dass es sich noch im Elektrolyten befand. Da aber an ihm besonders lebhaft H-Entwicklung auftrat, so wurde es tiefer gelegt. Aber auch unter dem Chloroform war stes schwache Gasentwicklung bemerkbar, die sich, wie es scheint, nicht vermeiden lässt. Denn das Quecksilber reisst, wenn es die Elektrode entlang fliesst, etwas Elektrolyt mit sich bis unter die 1 bis 2 cm hohe Chloroformschicht. Kommen die Elektrolyttropfen beim Emporsteigen im Chloroform an das Band, so scheinen sie hängen zu bleiben und auf das Amalgam einzuwirken. Doch überzeugte ich mich durch einen Versuch ohne unteres Querband, dass dies nur einen geringen Fehler verursachte. Dauernd ohne das untere Querband zu arbeiten, ging bei meiner Versuchsanordnung nicht, weil sich sonst die Elektrode vom Zement ablöste. Um das Mitreissen des Elektrolyten zu vermeiden, wurde bei den Versuchen bis Nr. 71 am Fuss der Elektrode, senkrecht zu ihr stehend, ein 0,5 cm breites Fe-Band angebracht, auf das

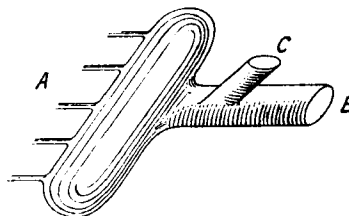


Fig. 140.

das Amalgam aufprallen und dem mitgerissenen Elektrolyten Gelegenheit geben sollte in die Höhe zu steigen. Diese Versuche hatten aber kein besseres Ergebnis als die späteren ohne das Querband.

Die Elektrode hatte bei einer Breite von 4,5 cm eine Oberfläche von ungefähr 40 qcm.

Die Art der Berieselung wird durch Fig. 140 erläutert. A sind die Kapillaren, aus denen das Hg auf die Elektrode fliesst. Meist waren es fünf Oeffnungen, bei einigen der letzten Versuche neun. Die Kapillaren hatten bei dem einen Apparat 1 mm, beim anderen 2 mm im Durchmesser, also mehr, als die Patentschrift angibt, nämlich  $\frac{1}{3}$  mm. Machte man sie enger, so war es nicht zu vermeiden, dass die eine oder andere durch die Verunreinigungen des Hg verstopft wurde, wodurch ungleichmässige Berieselung der Elektrode eintrat. B führt zum Hg-Reservoir. Die Ausflussgeschwindigkeit des Hg konnte durch einen Hahn an der Zuleitung so geregelt werden, dass die Ausflusszeit für 100 ccm von 15 bis 120 Sekunden verändert werden konnte, je nachdem die engen oder weiten Kapillaren genommen wurden. b ist ein nach oben gehender, offener Stutzen. Es hatte

sich bei den ersten Versuchen gezeigt, dass hinter den Kapillaren sich dadurch ein luftverdünnter Raum bildete, dass die Luft vom *Hg* mitgerissen wurde. War die Verdünnung zu gross, so wurde Luft oder Elektrolyt zurückgesaugt. Floss das *Hg* langsam, so blieb Luft oder Flüssigkeit in der einen oder anderen Kapillare und die Berieselung wurde unregelmässig. Das wurde durch *b* vermieden.

Mit sehr grossen Schwierigkeiten war es verbunden, die vorher mit Sandpapier und *KOH* behandelte Elektrode ordentlich zu amalgamieren. Zunächst wurde sie 12 Stunden lang in *KOH* kathodisch polarisiert, um die ganze Oberfläche zu reduzieren. Dann wurde sie nach der Patentvorschrift mit besonders dargestelltem *K*-Amalgam berieselt. Aber selbst diese Amalgamstrahlen breiteten sich sehr schlecht aus, meist prallten sie von der Elektrode ab, wie es reines *Hg* stets am Anfang tut. Es musste das Amalgam bei fortwährender Berieselung mit einem weichen Pinsel auf der Elektrode verrieben werden, bis es allmählich an einigen Stellen haftete, und von dort aus wurde dann bei anhaltender Berieselung die Elektrode weiter veramalgamiert, bis sie äusserlich völlig homogen war. Von der gleichmässigen Verquickung ist die Ausbeute sehr stark abhängig. Die Elektrode musste dauernd unter Strom stehen gelassen werden. Denn wenn sie sich nur einige Stunden in Wasser oder an der Luft befand, so war sie völlig unbrauchbar und musste von neuem unter Strom allmählich verrieben werden. Auch bei äusserlich ganz gleichmässiger Veramalgamierung gab es mitunter Stellen mit heftigerer Wasserstoffentwicklung als auf der übrigen Elektrode. Dieser Fall trat ein, auch wenn die Elektrode tagelang unter Strom gestanden und schon zu Versuchen gedient hatte. War sie aber einmal vollständig veramalgamiert, dann breitete sich das *Hg* gleichmässig zu einer dünnen Schicht aus. Zu einer Breite von 2 bis 3 cm zwar nicht, aber doch so, dass in den meisten Fällen mit fünf Strahlen die Elektrode dem Anschein nach gleichmässig berieselt werden konnte. Nur wenn das *Hg* ganz schnell lief, hatte es nicht genügend Zeit dazu. Doch muss nach den konstanten Ausbeuten auch auf den schwächer berieselten Streifen noch *Hg* genug vorhanden gewesen sein, um das abgeschiedene *K* vollständig aufzunehmen.

Leider erlaubte es meine Zeit nicht, die *Hg*-Schichtdicke zu messen, wodurch man vielleicht ein Urteil über die Diffusionstiefe und Diffusionsgeschwindigkeit des Alkalis in das Quecksilber hinein hätte bekommen können. Zu diesem Zweck hätte man durch immer langsamere Berieselung mit der Schichtdicke so lange bei gleicher Stromdichte heruntergehen müssen, bis die Ausbeute abgenommen hätte,

oder man hätte bei konstanter Schichtdicke die Stromdichte so lange erhöhen müssen, bis mehr Alkali abgeschieden worden wäre, als von der dünnen Schicht aufgenommen werden konnte.

Als Elektrolyt diente eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von *KCl*, die, wie sich zeigte, nicht nach jedem Versuch erneuert zu werden brauchte. Während der Elektrolyse stieg die Temperatur gewöhnlich auf 45 bis 50°. Die Dauer eines Versuchs betrug meist eine halbe Stunde.

Der Elektrolyseur (siehe Fig. 141) war ein abgesprengter Flaschenhals, der, umgekehrt, als Abfluss ein Heberrohr mit Stopfen hatte. Das von der Elektrode abfliessende Amalgam stand nur im Hals, damit es dem mitgerissenen Elektrolyten eine möglichst kleine Oberfläche bot. Das Gefäss fasste ungefähr 1200 ccm Elektrolyt. Zur Bestimmung der Stromausbeute war ein

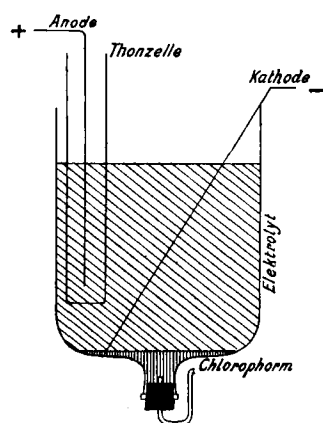


Fig. 141.

*Cu*-Voltmeter eingeschaltet. Das gebildete Amalgam wurde in dem von Glaser (l. c.) beschriebenen Apparat, nämlich in einem langen, mit einer bekannten Menge *HCl* gefüllten Rohr, zersetzt. Aus der zurücktitrierten *HCl* wurde die Ausbeute an Kalium festgestellt.

Um vorerst die Verhältnisse an der Kathode nicht durch die Einwirkung des Chlors auf das Amalgam zu trüben, wurde die *Pt*-Anode meistens in einen Toncylinder gestellt. Ihre Oberfläche betrug etwa 20 qcm. Bei den hohen Stromdichten wurden zwei nebeneinander gestellt, damit die eingeschmolzenen Zuführungsdrahte sich nicht zu sehr erwärmten. Die Versuche ohne Diaphragma sind besonders gekennzeichnet.

#### Experimentelles.

Zunächst sollte festgestellt werden, wie die Ausbeute von der Stromdichte und eventuell von der Berieselungsgeschwindigkeit abhängt. Die ersten Versuche anzuführen, hat keinen Zweck, da bei ihnen nur Ausbeuten von einigen Prozent erzielt wurden. Sie sind als Vorversuche

zu betrachten, die über gewisse Fehler der Apparatur Aufschluss gaben. Um die angewandte Hg-Menge festzustellen, wurde die Ausflusszeit von 100 ccm Hg gemessen. Aus letzterer und der Dauer des Versuchs wurde sie berechnet. Ferner wurde noch in abgerundeten Zahlen die Konzentration des Amalgams festgestellt, d. h. in wieviel Gramm Quecksilber 1 g Kalium war. Nach Haber<sup>1)</sup> beträgt beim gewöhnlichen Quecksilberverfahren die Beladung des Quecksilbers an Alkali  $\frac{1}{60}$ %. Die Versuche sind, nach den Stromdichten geordnet, in Tabellen untergebracht.

Tabelle 1.  
 $D_K = 0,19$  Amp/qcm.

Nr.	Dauer des Versuchs in Minuten	Ausflusszeit für 100 ccm Hg in Sekunden	1 g K in x g Hg	Voltameter-Cu-Menge	K gefunden	K soll	Prozent Ausbeute
30	30	150	24 500	4,9	0,677	6,03	11,3
32	40	wechselnd	—	4,93	2,23	4,96	45,3
33	40	65	28 750	4,82	1,74	5,94	29,3
34	60	140	14 700	8,61	2,36	10,6	22,3
35	40	70	16 250	5,84	2,71	7,19	37,9

1) Lehrbuch der technischen Elektrochemie.

Wie man sieht, sind bei der Stromdichte 0,19 Amp/qcm die Ausbeuten nicht nur sehr gering, sondern auch stark schwankend. Glaser (l.c.) dagegen hatte schon bei 0,03 bis 0,05 Amp/qcm gleichmässig 70% Ausbeute (Tabelle 2).

Die Ausbeuten sind zwar immer noch etwas schwankend, aber gestiegen. Stark schwankend sind dagegen die der Versuche ohne Diaphragma. Bemerkenswert sind die letzten drei Versuche und Nr. 45 aus Tabelle 3, da sie zeigen, wie lange die Wirkung einer Verrostung anhält. Obgleich die Amalgamierung bei Nr. 44 schon so weit vorgeschritten war, dass man äusserlich nichts sehen konnte, ist die Ausbeute so schlecht, wie wenn kein Diaphragma da wäre.

Um zu sehen, ob es von Einfluss wäre, wenn nach jedem Versuch der Elektrolyt erneuert wurde, geschah dies bei den Versuchen Nr. 53 bis 57. Da die Ausbeute unverändert blieb, würde von Nr. 58 ab nur die Anodenlösung erneuert, der gesamte Elektrolyt aber erst nach einigen Versuchen, wie das auch bisher der Fall gewesen war. Die Ausbeuten sind ziemlich konstant und liegen im Durchschnitt etwas über 80%. Nur zwei Versuche haben 95,6, bzw. 93,0% erzielt, ohne dass für den

Tabelle 2.  
 $D_K = 0,25$  Amp/qcm.

Nr.	Dauer in Minuten	Ausflusszeit für 100 ccm Hg in Sekunden	1 g K in x g Hg	Voltameter-Cu-Menge	K gefunden	K soll	Prozent Ausbeute	Bemerkungen
36	25	80	6 350	4,76	3,98	5,86	67,9	—
37	25	30	13 650	5,4	4,8	6,65	72,2	—
38	22	30	12 460	4,4	4,78	5,42	88,2	—
40	40	51	17 600	6,0	3,62	7,39	49,7	Ohne Diaphragma
41	30	105	11 900	6,3	1,90	7,75	24,5	Desgl.
42	Elektrode hatte sich vorher oxydiert. Nach 15 Minuten abgebrochen, da keine Amalgambildung eingetreten war							
43	Missglückt							
44	45	24	30 500	8,80	5,00	10,8	46,2	{ Nr. 42, 43, 44 und 45 folgten sofort aufeinander

Tabelle 3.  
 $D_K = 0,388$  Amp/qcm.

Nr.	Dauer in Minuten	Ausflusszeit für 100 ccm Hg in Sekunden	1 g K in x g Hg	Voltameter-Cu-Menge	K gefunden	K soll	Prozent Ausbeute	Bemerkungen
45	25	40	8200	6,51	6,17	8,02	77,0	{ Auch hier zeigt sich noch der Einfluss des Rostens
46	25	40	6350	6,87	8,09	8,46	95,6	—
47	20	32	8000	5,52	6,32	6,80	93,0	—
48	25	90	2600	7,92	8,18	9,75	83,9	—
49	30	103	2400	10,41	9,64	12,82	75,2	—
50	33	105	3500	9,75	7,35	12,01	61,2	—
51	30	15	31 600	9,8	10,26	12,05	85,0	—
52	30	20	20 400	9,35	5,97	11,51	51,9	Ohne Diaphragma
53	30	47	6200	9,28	9,93	11,43	79,0	—
55	30	42	6200	9,2	9,10	11,33	80,3	—
56	30	42	6100	9,17	9,32	11,29	82,5	—
57	34	42	6300	10,05	10,43	12,37	84,2	—
59	30	42	6100	9,2	9,48	11,33	83,7	—
60	30	42	6300	9,6	9,25	11,82	78,3	—

Tabelle 4.  
DK = 0,5 Amp/qcm.

Nr.	Dauer in Minuten	Ausflusszeit für 100 ccm Hg in Sekunden	1 g K in x g Hg	Voltmeter-Cu-Menge	K gefunden	K soll	Prozent Ausbeute	Bemerkungen
61	40	44	5500	13,00	13,33	16,01	83,3	Elektrolyt erneuert
63	30	44	4500	12,15	12,2	14,96	81,6	—
64	30	75	3050	10,6	10,64	13,05	81,5	—
65	25	75	4400	9,3	6,13	11,45	53,6	Ohne Diaphragma
67	30	50	4700	12,1	10,4	14,9	69,9	Neuer Elektrolyt (von Nr. 66)
68	30	37	5100	12,55	12,56	15,45	81,3	—

Tabelle 5.

Nr.	J/qcm	Dauer in Minuten	Ausflusszeit für 100 ccm Hg in Sekunden	1 g K in x g Hg	Voltmeter-Cu-Menge	K gefunden	K soll	Prozent Ausbeute	Bemerkungen
69	0,75	7	40	5500	2,57	2,66	3,16	84,2	—
70	0,813	14	40	3100	8,55	8,76	10,53	83,2	—
71	0,875	10	41	5900	5,35	3,27	6,59	49,8	Ohne Diaphragma

Tabelle 6.  
DK = 0,5 Amp/qcm.

Nr.	Dauer in Minuten	Ausflusszeit für 100 ccm Hg in Sekunden	1 g K in x g Hg	Voltmeter-Cu-Menge	K gefunden	K soll	Prozent Ausbeute	Bemerkungen
72	25	70	6000	18,85	5,14	23,21	23,15	Elektrode frisch amalgamiert
73	30	60	3400	12,7	11,15	15,64	71,3	{ Berieselung durch neun ganz feine Oeffnungen
74	25	62	3800	10,25	8,62	12,62	68,2	Desgl.
75	25	20	13000	8,5	7,87	10,47	75,2	{ Neun Oeffnungen von etwa 2 mm Durchmesser
76	35	42	4300	13,35	15,25	16,40	92,99	Fünf Oeffnungen à 2 mm
78	30	55	3400	13,35	13,16	16,40	80,00	Desgl.
79	30	35	4300	12,75	13,67	15,70	87,1	—
80	30	45	4600	11,4	11,72	14,04	83,48	—
81	30	60	3000	12,75	13,17	15,70	83,88	{ Neun Oeffnungen
82	30	30	6200	12,25	13,04	15,09	81,70	Fünf Oeffnungen à 1 mm
83	34	95	2600	12,80	11,06	15,76	70,18	Desgl.
84	32	115	1950	12,6	11,06	15,52	71,26	Desgl.
85	35	120	3100	13,7	7,65	16,87	45,29	Ni-Elektrode frisch montiert
86	30	40	5000	12,25	12,25	15,05	81,39	Ni-Elektrode
87	30	45	4400	11,9	12,21	14,65	83,3	Desgl.
88	30	35	9000	12,45	7,72	15,33	50,4	Ni-Elektrode, ohne Diaphragma
89	30	75	3400	11,2	9,56	13,79	69,3	Fe-Elektrode, frisch amalgamiert
90	30	40	5100	11,6	11,89	14,29	83,2	Fe-Elektrode
91	25	50	3800	10,4	9,82	12,81	76,6	{ Fe-Elektrode, ohne unteres Querband

Unterschied ein Grund angegeben werden könnte (Tabelle 4).

Obgleich mit der Erhöhung der Stromdichte kaum eine Erhöhung der Ausbeute eintrat, wurden doch noch Versuche mit noch grösserer Stromdichte gemacht (Tabelle 5).

Die Ausbeuten mit und ohne Diaphragma sind konstant geblieben. Der Mehrverbrauch an elektrischer Energie dient lediglich dazu, den Elektrolyten zu erwärmen. Das machte sich besonders unangenehm bei der Anodenlösung bemerkbar. Trotz Eiskühlung trat bald Kochen ein, daher die kurze Dauer der Versuche. Die Kathodenlösung hatte eine Temperatur von ungefähr 50°.

Da die Ausbeute konstant geblieben war, so wurde für die folgenden Versuche die Strom-

dichte 0,5 Amp/qcm beibehalten. Es sollte zunächst untersucht werden, ob einige kleine Stellen, die durch Losbröckeln von Zement am Rand des Elektrodenrückens stets Wasserstoffentwicklung gegeben hatten, die Ursache für die stets fehlenden 15 bis 20% Ausbeute wären. Zu diesem Zwecke wurde die Elektrode neu zementiert. Da das bisher am Fuss der Elektrode senkrecht zu ihr angebrachte Querblech seinen Zweck, das Mitreissen des Elektrolyten zu verhindern, nicht erfüllt hatte, wurde es weggelassen. Ausserdem wurde noch eine Berieselung mit neun Oeffnungen angewandt, um zu sehen, ob der Fehler vielleicht an einer ungleichmässigen Berieselung läge. Da Nickel für Wasserstoff eine höhere Ueberspannung hat als

Eisen und sich auch gut amalgamieren lässt, wurden auch einige Versuche mit einer ganz entsprechend konstruierten und dimensionierten Ni-Elektrode gemacht. Zum Schluss wurde noch versucht, ob an Eisen die Ausbeute sich steigern lässt, wenn das untere Querband, das die Elektrode auf den Zement drückt, entfernt wird (Tabelle 6).

Der Einfluss neuer oder schlechter Veramalgamierung kommt zur Geltung bei Nr. 72 bis 74 und 89. Hier war die Elektrode vorher vielleicht eine Stunde lang unter Strom mit Kaliumamalgam behandelt worden. Bei der Ni-Elektrode aber, Nr. 85, genügt schon ein einziger Versuch zur vollständigen Amalgamierung.

Alle diese Änderungen in den Versuchsbedingungen: Berieselungsgeschwindigkeit, Zahl der Berieselungsöffnungen, Elektrodenunterlage, Abputzen von Stellen, die während eines Versuches heftigere Wasserstoffentwicklung gegeben hatten als ihre Umgebung, lassen also die Ergebnisse nur um einige Prozent schwanken, um eine mittlere Ausbeute von ungefähr 83%. Die Ursache davon, dass man mit dieser nicht höher kommt, kann ausser an Fehlern der Apparatur, an der Bewegung im Elektrolyten liegen: Wenn sich in ihm Verunreinigungen befinden, so kann man während eines Versuchs den Weg des Wirbels verfolgen. Er geht von der Elektrodenoberfläche die Kathode entlang nach unten, steigt dann in die Höhe und geht auf der Elektrolytenoberfläche zur Kathode zurück. Dadurch wird auch erklärt, warum ich erst bei viel höherer Stromdichte — und ausserdem noch mit Diaphragma — konstante Ausbeute bekommen habe als Glaser, und warum ohne Diaphragma die Ausbeute auf 50% sinkt. Auch steht im Einklang damit, dass bei den Versuchen 41, 49, 50, 83 und 84, wo unter sonst gleichen Bedingungen langsamer berieselt wurde, also das gebildete Amalgam dem Elektrolyten länger ausgesetzt war, die Ausbeute etwas abnahm.

#### Zusammenfassung.

Fassen wir noch einmal kurz die Ergebnisse der Arbeit zusammen, so lässt sich sagen:

1. Die zur Alkalielektrolyse mit Quecksilber berieselten Eisenkathoden lassen sich schwer

vollständig veramalgamieren und müssen stets unter Strom aufbewahrt werden.

2. Die Verluste durch die Zersetzung des abfliessenden Amalgams unter dem Chloroform durch mitgerissenen Elektrolyten sind nebensächlicher Natur. Der Hauptverlust scheint darin zu liegen, dass durch das die Elektrode entlang fliessende Quecksilber der Elektrolyt in eine wirbelnde Bewegung gerät, wodurch fortwährend neuer Elektrolyt mit dem Amalgam in Berührung kommt. Dies macht sich besonders geltend beim Arbeiten ohne Diaphragma, denn wie schon Glaser gefunden hat, ist die Einwirkung des Wassers weniger gefährlich als die des Chlorgases, und es scheint nicht ohne weiteres möglich, mit solchen senkrecht oder schräg gestellten Elektroden zu arbeiten. Ob die Ausbeute sich ändern würde, wenn man, der Patentvorschrift entgegen, mit weniger geneigter Fläche arbeitet, mag dahingestellt sein.

3. Als Folge von 2. ist zu betrachten, dass bei einer Stromdichte von  $D_K = 0,25$  Amp/qcm die Ausbeute noch nicht konstant ist, sondern dass dies erst bei  $D_K = 0,388$  Amp/qcm eintritt und selbst unter Anwendung eines Toncyllinders für die Anode sich kaum über 85% bringen lässt, ohne diesen aber nur 50% beträgt.

4. Ebenso steht im Zusammenhange mit 2, dass bei langsamer Berieselung die Ausbeuten etwas abnehmen.

5. Mit Elektroden aus Nickel ist keine höhere Ausbeute zu erzielen, obgleich ja an ihm die Ueberspannung für Wasserstoff grösser ist als an Eisen.

Leider erlaubte es meine Zeit nicht mehr, Versuche mit ganz schwach geneigten Blechen auszuführen und — bei günstigem Erfolge — dann eventuell später die Schichtdicke des Quecksilbers und seine maximale Beladungsgrenze festzustellen. Doch wird die Arbeit im Karlsruher Institut fortgesetzt.

Zum Schluss drängt es mich, Herrn Professor Le Blanc herzlich zu danken für das mir dauernd bewiesene Interesse und die vielfachen Ratschläge. Ebenso bin ich Herrn Dr. Brode und Herrn Dr. Just zu Dank verpflichtet.

## Teil II.

Von C. F. Carrier jun.

Der Zweck dieser Arbeit war, die vorstehende Untersuchung von Herrn Kettembeil zu ergänzen. Da es Herrn Kettembeil bedeutende Schwierigkeiten bereitete, eine ununterbrochene Quecksilberschicht auf der unebenen Oberfläche seiner „Stricknadelelektrode“ zu erhalten, so stellte ich mir eine andere Elektrode her. Sie

bestand aus einem 2 mm starken Eisenblech, in welches die nötigen, 1 mm breiten und etwa 1,5 mm voneinander entfernten Riefen mit einer dreieckigen Feile möglichst nach der Patentschrift eingefeilt waren. Der nicht geriefte Teil war zuerst mit Asphaltlack isoliert, aber das Quecksilber kroch zwischen Eisen und Lack und

machte die Isolierung undicht. Asphaltlack haftet nicht an einer amalgamierten Oberfläche. Die Schwierigkeit wurde aber endlich auf folgende Weise beseitigt: Als Isolierungsmittel diente eine Schmelze von ungefähr zwei Teilen Gutta-percha und einem Teil Paraffin; damit wurde das Eisenblech auf eine Glasplatte gekittet und auch seine vordere Seite so weit mit einer 2 mm starken Schicht überzogen, dass nur der Teil, über welchen das Quecksilber fließen sollte, frei blieb ( $4 \times 10$  cm). Die Anode bestand aus „Achesongraphit“. Im übrigen war der Apparat ganz wie der von Herrn Kettembeil, mit dem Unterschied, dass die Elektrode nur einen Winkel von etwa  $35^\circ$  (anstatt  $60^\circ$ ) mit der Horizontalen bildete.

Da nach den Versuchen von Kettembeil die Geschwindigkeit des Quecksilbers innerhalb gewisser Grenzen geringen Einfluss hat, so habe ich diesen Faktor ziemlich konstant gehalten und nur die Stromdichte geändert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Nr.	Ampère pro Quadratcentimeter	Ausbeute Prozent	Nr.	Ampère pro Quadratcentimeter	Ausbeute Prozent
1	0,152	16,7	16	0,340	87,5
2	0,157	16,4	17	0,345	95,3
3	0,157	16,0	18	0,380	73,0
4	0,265	47,0	19	0,420	93,1
5	0,275	43,0	20	0,493	91,9
6	0,182	75,8	21	0,500	88,3
7	0,178	75,2	22	0,483	80,6
8	0,273	79,3	23	0,495	92,0
9	0,278	79,7	24	0,495	89,8
10	0,278	74,6	25	0,373	69,4
11	0,345	83,5	26	0,373	75,7
12	0,350	80,9	27	0,373	81,0
13	0,350	87,5	28	0,378	77,9
14	0,343	91,9	29	0,383	91,1
15	0,348	90,4			

Die Geschwindigkeit des Quecksilbers betrug 30 bis 45 ccm pro Minute. Zeitdauer des Versuches 20 Minuten. Wasserstoffentwicklung in der Chloroformschicht sehr gering.

Die Elektrolyse ist gegen Verunreinigungen sehr empfindlich, wie man aus den Versuchen Nr. 1 bis 5 sehr gut sehen kann, bei denen der Elektrolyt geringe Eisenmenge enthielt, da ein paar Sekunden lang der Strom versehentlich in der falschen Richtung hindurchgeschickt war. Nr. 6 bis 25, ausgenommen Nr. 18, wurden mit Diaphragma gemacht, sie stimmen mit den Versuchen von Herrn Kettembeil überein, und zeigen, dass die besten Resultate bei einer Stromdichte von 0,34 bis 0,50 Amp. pro Quadratcentimeter erhalten werden, doch ist im Durchschnitt die Ausbeute bei meinen Versuchen besser (etwa 90%), was neben der geringeren Neigung der besseren Amalgamierung meiner Elektrode zuzuschreiben ist. Aus Nr. 17 u. 18

kann man sehen, wie stark die Ausbeute abnimmt, sobald das Diaphragma entfernt wird. Der Unterschied beträgt ungefähr 20% unter gleichen Umständen.

Es war nicht möglich, eine höhere Stromdichte als 0,50 Amp. pro Quadratcentimeter zu benutzen, weil schon bei dieser Stromdichte der Elektrolyt in der Zelle nach 5 bis 8 Minuten zum Sieden gebracht wurde.

Die Aenderung der Stromdichte von 0,35 bis 0,50 scheint sehr wenig Einfluss auf die Ausbeute zu haben. Trotz der geringeren Neigung der Elektrode habe ich auch bei meinen Versuchen ohne Diaphragma eine starke Abnahme der Ausbeute feststellen können. Wenn Flüssigkeitsströmungen der Grund davon sind, die durch das herabfließende Quecksilber hervorgerufen werden und immer neue chlorhaltige Lauge an die Kathode führen, so wäre nach ihrer völligen oder auch teilweisen Beseitigung eine Verbesserung der Ausbeute zu erwarten. Um dies zu bewerkstelligen, wurde eine Anzahl von 4 mm starken Glasstäben horizontal auf der Kathode derart befestigt, dass Zwischenräume von 5 mm Breite übrig blieben. Der Raum zwischen Glasstäben und Eisenblech war gerade gross genug, um das Quecksilber herunterfließen zu lassen. Der ohne Diaphragma mit dieser Einrichtung ausgeführte Versuch Nr. 25 scheint keine Besserung anzuzeigen. In Nr. 26 bis 28 war noch ein Stück Pergamentpapier über die Glasstäbe gezogen, doch auch hier waren die Resultate nur wenig besser, nicht so gut, wie man erwarten sollte, trotzdem wir hier ja fast schon ein vollständiges Diaphragma haben. Um festzustellen, dass sich sonst keine Umstände geändert hatten, wurde Versuch Nr. 29 gemacht, der sich von Nr. 26 bis 28 nur darin unterscheidet, dass wiederum ein Tondiaphragma benutzt wurde. Die Ausbeute stieg sofort bis 91%.

Es kann also die schlechte Ausbeute in erster Linie nicht durch die vorher erwähnten Flüssigkeitswirbel verursacht sein, sondern sie muss mit dem schnellen Fließen des Quecksilbers selbst zusammenhängen, das den Angriff des Amalgams durch Chlor in bemerkenswerter Weise verstärkt, und wir kommen aus den vorstehenden Beobachtungen und denen von Kettembeil und Glaser zu dem Schluss, dass eine gute Ausbeute ohne Diaphragma nur dann erzielt werden kann, wenn die Quecksilberoberfläche im Zustand der Ruhe oder langsamer und gleichmässiger Bewegung ist.

Ein Arbeiten nach dem oben angezogenen D. R.-P. Nr. 145749 und anderen, bei denen das Quecksilber in lebhafter Bewegung ist, er-

scheint danach wenig aussichtsvoll. Ohne Diaphragma ist die Ausbeute zu klein; mit Diaphragma ist die Spannung zu gross und die Apparatur zu kompliziert.

Mit Herrn Kettembeil wünsche ich, Herrn

Professor Le Blanc, ebenso den Herren Dr. Brode und Dr. Just, meinen besten Dank für ihr freundliches Interesse und ihre Hilfe auszusprechen.

(Eingegangen: 27. Juni.)

## DIE DARSTELLUNG VON METALLISCHEM NATRIUM DURCH ELEKTROLYSE EINER GESCHMOLZENEN MISCHUNG VON NATRIUM-HYDROXYD UND NATRIUMKARBONAT.

Nach Versuchen von C. F. Carrier jun. mitgeteilt von *M. Le Blanc*.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.)

In Band 9 der Monographien über angewandte Elektrochemie, betitelt: „Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle“, beschreibt der Autor, H. Becker, ein von ihm selbst stammendes, verhältnismässig neues Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallen<sup>1)</sup>, das in



fahren für notwendig hält, eine Ansicht, die auch mit meinen Erfahrungen übereinstimmt<sup>1)</sup>. Denn die an der Kathode aufsteigenden Natriumkügelchen werden beim Fehlen eines derartigen Diaphragmas leicht durch den heftig wallenden Elektrolyten an die Anode geführt und dort zerstört. Ein Nachteil ist mit der Anwendung dieses Netzes nicht verbunden, der dadurch verursachte Potentialabfall ist praktisch gleich Null.

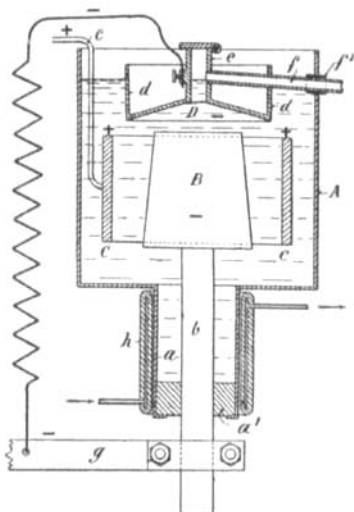


Fig. 142.

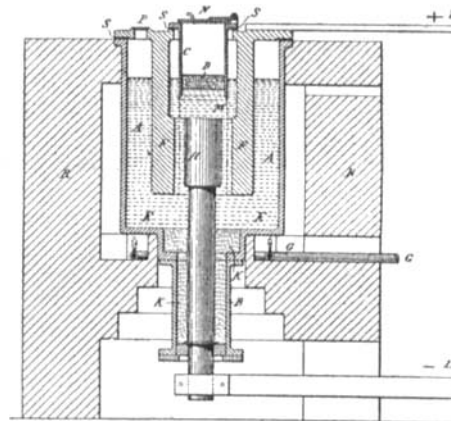


Fig. 143.

Frankreich in den Usines de Rioupéroux (Isère) zur Anwendung gekommen ist. Der eingehend geschilderte Apparat (Fig. 142) unterscheidet sich, wie ohne weiteres ersichtlich, nicht erheblich von dem bei dem Castner-Prozess gebräuchlichen (Fig. 143). Der Sammelbehälter *D* hat eine etwas andere Form wie bei Castner. Er dient gleichzeitig als Hilfskathode und kann auch, ebenso wie der untere doppelwandige Mantel *h*, gekühlt werden; diese Vorsichtsmaassregeln waren hier wohl aus dem Grunde notwendig, weil, wie wir bald sehen werden, die Temperatur des Elektrolyten über 200° höher liegt. Auffallend ist das Fehlen eines feinmaschigen Drahtnetzes, das bei Castner Kathode und Anode scheidet und das dieser bei seinem Ver-

In Bezug auf das Verfahren selbst wird S. 56 erwähnt, dass die „Natriumdarstellung mittels eines Elektrolyten aus Aetznatron mit Zusatz von kohlensaurem Natron oder anderen Salzen“, unter Patentschutz gestellt ist. Liest man nun daraufhin das angezogene U. S. P. Nr. 663719 durch, so findet man zu seiner Ueberraschung, dass davon kein Wort in der Patentschrift steht, sondern nur die Apparatur geschützt ist!

Der Vorteil des neuen Elektrolyten gegenüber reinem Aetznatron soll in seiner Billigkeit bestehen; über die genaue Zusammensetzung dieses Elektrolyten, einer Mischung von Aetznatron und kohlensaurem Natron, werden leider keine genauen Angaben gemacht, es wird nur gesagt, dass die Temperatur zwischen Anode

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 104955 vom 21. I. 1899. U. S. P. Nr. 663719.

<sup>1)</sup> Siehe auch Fischer, diese Zeitschrift 7, 350 (1900).